

**PREPARATION OF FLUOROCOPOLYMER****Publication number:** JP55029519**Publication date:** 1980-03-01**Inventor:** KOJIMA GEN; TAMURA MASAYUKI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C08F2/16; C08F214/18; C08F2/12; C08F214/00; (IPC1-7): C08F2/16; C08F214/18**- european:****Application number:** JP19780101456 19780822**Priority number(s):** JP19780101456 19780822**Report a data error here****Abstract of JP55029519**

**PURPOSE:** To obtain a fluorocopolymer with excellent physical properties in high efficiency, by carrying out polymerization in an aqueous medium with a specific pH in the presence of a specific perfluorovinyl ether. **CONSTITUTION:** To a mixture of a fluoromonomer such as tetrafluoroethylene, fluorovinylidene and a comonomer such as propylene, hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene is added 0.1-10 mole%, based on the total monomer mixture, of a perfluorovinyl ether of formula (M is NH<sub>4</sub> or alkali metal; N is 1-7), followed by carrying out polymerization in an aqueous medium of a pH of 5-10 (pref. 6-9) virtually free from surfactant in the presence of 0.005-5wt% of an initiator. Said perfluorovinyl ether of the formula can be synthesized by hydrolysing an ester or acid fluoride of the corresponding fluorovinyl ether to form the corresponding acid, followed by neutralizing to obtain the salt.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 特許公報 (B 2)

昭61-33848

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 214/18  
2/16

識別記号

庁内整理番号

7602-4J  
7102-4J

⑭ 公告 昭和61年(1986)8月5日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素エラストマーの製造方法

⑯ 特 願 昭53-101456

⑰ 公 開 昭55-29519

⑱ 出 願 昭53(1978)8月22日

⑲ 昭55(1980)3月1日

⑳ 発 明 者 小 島 弦 町田市つくし野2-11-6  
㉑ 発 明 者 田 村 正 之 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1  
㉒ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
㉓ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名  
㉔ 審 査 官 池 田 正 人  
㉕ 参 考 文 献 特開 昭52-28586 (J P, A) 特開 昭53-43793 (J P, A)  
特開 昭53-1692 (J P, A) 特公 昭53-4114 (J P, B 2)

1

2

## ㉖ 特許請求の範囲

1 フルオロモノマーとフッ素を含むもしくは含まないモノマーとのそれぞれ少なくとも1種を重合開始源を作用により共重合せしめて含フッ素エラストマーを製造するに当り、一般式  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{COOM}$  (但し、 $n$  は 1~7 の整数、 $M$  は  $\text{NH}_4$  またはアルカリ金属を示す) で表わされる化合物を全モノマー混合物中に 0.5~10 モル% 存在せしめ、かつ重合反応を実質的に界面活性剤の非存在下に液 pH を 5~10 に保持した水性媒体中で行なわしめることを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法。

2 フルオロモノマーが四フッ化エチレンであり、モノマーがプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 フルオロモノマーがフッ化ビニリデンであり、モノマーが六フッ化プロピレンと四フッ化エチレンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 水性媒体の pH が 6~9 である特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は含フッ素エラストマーの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、特定のパーフルオロビニルエーテル化合物を一成分とする含フッ素エラストマーの改良された製造方法に関する

ものである。

従来より、工業的に有用な含フッ素エラストマーを提供する含フッ素共重合体が知られている。例えば、プロピレン-四フッ化エチレン系共重合体、フッ化ビニリデンと五フッ化プロピレン、六フッ化プロピレンあるいは三フッ化塩化エチレンとの共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体などは耐熱性、耐薬品性、耐油性、電気的特性に優れた含フッ素エラストマーを与え、ガスケット、オイルシール、O-リング、バルブ弁座、スチームホース、ケミカルホース、パッキングなどの分野で利用されている。

かかる含フッ素エラストマーを提供する含フッ素共重合体の製造方法としては、従来、

(1) 界面活性剤を含有する水性媒体中での乳化重合、

(2) 懸濁安定剤を使用する水性媒体中での懸濁重合、

(3) フルオロクロロカーボン(フロン)などの溶媒中での溶液重合

などの手法が知られている。しかしながら、(1)の方法においては、重合中のフルオロオレフィン末端を有する成長鎖の界面活性剤への連鎖移動活性の面から、使用可能な界面活性剤の種類が高価なフッ素系のものなどに限定され、経済的に不利と

なるという欠点があり、また生成共重合体の洗浄あるいは排液処理が煩雑になるなどの難点に加えて、生成共重合体中に残存した界面活性剤が種々のトラブルの原因となるなどの欠点があつた。また(2)の方法においては、生成共重合体からの懸濁安定剤の除去が困難であり、生成共重合体の熱安定性を低下せしめたり、成形時の着色の原因となるなどの欠点があつた。また(3)の方法においては、重合中の固相分濃度を高くすることが困難であり、装置効率が低く、さらに溶剤の回収ロスに基く不利を免れ得ないなどの欠点があつた。

また、フッ素エラストマーはその加硫特性向上の目的で、加硫部位の導入が要請される。

本発明者らは、前記問題点の認識に基き、鋭意研究を重ねた結果、各種フルオロコポリマーを製造するに際し、特定のパーフルオロビニル化合物を一成分として共存せしめ、実質的に界面活性剤の非存在下に特定pHの水性媒体中で重合反応を行わしめることにより、前記問題点が有利に解消され、物性の優れた各種含フッ素共重合体が製造可能であり、特に含フッ素エラストマー系の場合には常温での凝析が可能となるという予想外の事実を見出した。

かくして、本発明は前記知見に基いて完全されたものであり、フルオロモノマーとフッ素を含むもしくは含まないモノマーとのそれぞれ少くとも1種を重合開始源の作用により共重合せしめて含フッ素エラストマーを製造するに当り、一般式  $CF_2=CFO (CF_2)_n COOM$  (但し、 $n$ は1~7の整数、 $M$ は $NH_4$ またはアルカリ金属を示す) で表わされる化合物を全モノマー混合物中に0.1~10モル%存在せしめ、かつ重合反応を実質的に界面活性剤の非存在下に液pHを5~10、好ましくは6~9に保持した水性媒中で行わしめることを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法を新規に提供するものである。

本発明の適用可能な共重合系は前記のごとく広範囲に亘るが、物性の改善効果の面から、特にプロピレン-四フッ化エチレン系共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン系共重合体および四フッ化エチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル系共重合体に適用した場合に特に有用である。

本発明においては、一般式  $CF_2=CFO$

$(CF_2)_n COOM$  で表わされる化合物を共存せしめて共重合反応を行わしめることが重要である。かかる化合物が重合時に通常の乳化重合において界面活性剤が果たす役割すなわち、共重合体粒子の水性媒体中への均一分散を可能たらしめ、さらに共重合体中に一成分として組込まれることにより、粒子自体の分散安定化を行うとともに物性改善の役割を果たす。上記一般式において $n$ は1~7、好ましくは2~5、また $M$ は $NH_4$ またはアルカリ金属であり、かかる化合物は、例えば特開昭52-78827号公報に記載されている一般式  $CF_2=CFO (CF_2)_n COOR$  (但し $R$ はアルキル基を示す) で表わされるフルオロビニルエーテルのエステル、あるいは一般式  $CF_2=CFO (CF_2)_n COF$  で表わされる酸フルオリドを加水分解して相当する酸を得、これを中和して塩とするなどの方法で合成可能である。

かかる化合物に使用量は全モノマー混合物中の0.1~10モル%、好ましくは0.5~5モル%である。該使用量が少な過ぎる場合には添加効果が認められなくなり、また多過ぎる場合には、生成共重合体の物性が非添加の場合のそれから著るしく変化し、例えばゴム弾性を失ったり、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性等が低下するなどの欠点が生ずるので不都合である。

本発明においては、共重合反応を界面活性剤の非存在下に水性媒体中で行わしめることが重要である。界面活性剤の添加は重合速度、共重合体分散液の安定性あるいは生成共重合体の各種物性などの面において何ら益がないばかりでなく、前述したごとき種々の欠点を生ずるので好ましくない。

本発明方法において、重合開始源としては、特に限定されずに、過酸化物、アゾ化合物のごとき重合開始剤は勿論のこと、レドックス系開始剤、電離性放射線など種々のものが例示可能であるが、水溶性開始剤、例えば過硫酸カリウムのごとき過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、亜磷酸塩のごとき還元剤、さらにはこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等の酸化還元触媒などを共存させた系等の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、モノコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドのごとき二塩基酸過酸化物、アゾビスイ

5

ソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系開始剤などが好ましく採用可能であり、オレフィンの種類などに応じ適宜最適のものが選定される。重合開始剤の使用量は、その種類、オレフィンの種類、共重合反応条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は共重合させるべき単量体全量に対して、0.005~5重量%、特に0.05~0.5重量%程度が採用される。

本発明方法において、重合温度は使用する重合開始剤の種類に応じて適宜選定され、例えば電離性放射線を用いる場合には0~100℃、過硫酸塩を用いる場合には50~90℃、また二塩基酸過酸化物を用いる場合には60~100℃の範囲が通常採用される。またラテックス系開始剤を使用する場合には室温付近の温度が採用可能である。重合圧力も特に限定されないが、通常5~150kg/cm<sup>2</sup>、特に10~50kg/cm<sup>2</sup>の範囲が採用され得る。

本発明においては、水性媒体のpHを5~10、好ましく6~9に保持して重合を行わしめることが重要である。液pHが高過ぎる場合には前記パーフルオロビニルエーテル化合物のビニルエーテル部分での加水分解が生じ、また低過ぎる場合には該化合物のカルボン酸塩の部分の加水分解を生ずるのでいずれも不都合である。

液pHを上記範囲に保持する方法としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、ホウ酸、ホウ砂、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を適宜組み合わせた緩衝剤を使用する方法などが採用可能である。

本発明の方法によれば、界面活性剤の非存在下での重合が可能であり、これに伴い経済的に有利となるばかりでなく、共成共重合体の洗浄あるいは排液処理の負担が軽減され、さらに残存界面活性剤に基因する成形時の発泡あるいは着色の問題が避けられる。また本発明により得られる含フッ素エラストマーは側鎖に $-O-(CF_2)_n-COOM$ 基が導入することにより種々の物性が改善されており、熱処理により側鎖の部分を容易に $-O-(CF_2)_{n-2}CF=CF_2$ あるいは $-O-(CF_2)_{n-3}-CF=CFCF_2$ のごとく反応性二重結合を有する部位に転換することが可能であり加硫性が大幅に改善される。また本発明により得られる含フッ素エラ

6

ストマーは、ラテックスの塩析操作を常温以上で行った場合にも洗滌に過した粒状の凝集状態が達成されるという特徴を有している。なお、かかる良好な凝集性が達成される理由については必ずしも明らかではないが、ラテックス粒子の外殻部への親水基の配向が該粒子の表層部の粘弾性的特性に何らかの影響を与えていることによるものと推察される。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 参考例 1

パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸ナトリウム  $[CF_2=CFO(CF_2)_3COONa]$  の合成

パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸メチル  $[CF_2=CFO(CF_2)_3COOCH_3]$  150g (0.49モル) と、濃塩酸54.7g (0.54モル) を1600gのアセトンと380gの水とからなる混合溶媒に溶解せしめ、19時間還流 (温度65℃) を続けてから、アセトンを減圧留去し、さらにエーテル抽出を行うことによつて、生成パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸をエーテル溶液の形で回収した。つぎに、25gの水酸化ナトリウムを200mlの水に溶解せしめて調製した水酸化ナトリウム水溶液の前記エーテル溶液に液pHが7.5を越えないように注意しながら滴下した。滴下量が150ml (NaOH0.47モル相当) に達した点で中和が完了した。析出したナトリウム塩をろ過洗滌後乾燥し150gのパーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸ナトリウムを得た。原料エステル基準の収率は97.5%である。

#### 実施例 1

四フッ化エチレン-プロピレン-パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸ナトリウム三元共重合体の合成

内容積2ℓのステンレス製オートクレーブに脱酸素水1160g、過硫酸アンモニウム2.9g、重亜硫酸ナトリウム0.75g、リン酸水素二ナトリウム11.6g、リン酸二水素ナトリウム11.6gおよびパーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸ナトリウム3.76g (0.0115モル) を仕込んだ後オートクレーブ内の脱気、窒素置換を数回繰返してから冷却し、四フッ化エチレン混合ガス (モル比85/15) をオートクレーブ温度1℃で圧力が16kg/cm<sup>2</sup>

に達するまで圧入した。70℃まで昇温することにより系内圧力が25kg/cm<sup>2</sup>に上昇した。同温度に保持し攪拌を続け、初めの30分間は圧力低下は認められないが、それ以降約5分間に0.5kg/cm<sup>2</sup>の割合で圧力の低下が観察されるようになった。系内圧力が24.5kg/cm<sup>2</sup>に下がったときに四フッ化エチレン/プロピレン混合ガス(モル比55/45)を補強し系内圧力を25/cm<sup>2</sup>に戻し、かかる操作を5.5時間に亘って繰返した。なお混合ガスを補給ガスの補給間隔は反応の進行とともに次第に短くなり、昇温後2時間の時点では2~3分程度であつた。未反応モノマーを排出後生成共重合体は水性媒体に均一に分散したラテックスの形態が回収された。重合開始時の反応媒体のpHは7.5でありまた該ラテックスのpHは7.0であつた。該ラテックスの回収量は1408gであり、オートクレーブ内に凝集物は認められなかつた。電顕観察により該ラテックスは平均粒径約0.1μの球形粒子が分散したものであることがわかつた。

上で得られたラテックス1200gに常温で攪拌しながら10%食塩水を滴下することにより、粒径の揃つたゴム弾性を示す粒状凝集物(平均粒径約2mm)を得た。かかる凝集物は洗浄、濾過、乾燥が容易であり、乾燥後の収量は157gであつた。平均重合速度は28.9g/l hrである。

また、得られたラテックスの一部を用い、減圧蒸発法により濃縮を試みた。その結果該ラテックスは安定剤の添加なしに60重量%まで濃縮しても安定であり、さらに濃縮物は常温での2ヶ月間に亘る保存の後にも、スカムの発生、沈降物の発生などの問題を生じない安定なものであることがわかつた。

#### 参考例 2

四フッ化エチレン-プロピレン-パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸ナトリウム三元共重合体の熱処理および加硫

実施例1で得られた三元共重合体を窒素気流中で300℃10分間の加熱処理を行つた。かかる処理を行つた共重合体の赤外線吸収スペクトルでは処理前のスペクトルに見られる1670cm<sup>-1</sup>付近のカルボニル基に基く大きな吸収がほとんど消失しており、新たに1780cm<sup>-1</sup>付近に-CF=CF<sub>2</sub>が基く吸収が出現しており、側鎖の-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COONa基が-O-CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>に転換されてい

ることが確認された。

上記の熱処理を行つた共重合体の過酸化物とイソシアヌール酸トリアリルの組合せからなる加硫系により、高速加硫が可能であり、耐熱性、耐スチーム性、耐薬品性に優れかつ圧縮永久歪の小さい加硫物を与えた。

#### 比較例 1

パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸ナトリウムを使用しない以外は実施例1とほぼ同様の操作により四フッ化エチレン-プロピレンの二元共重合反応を行わしめたが、10時間の反応後の共重合体収量は53gにすぎず、平均重合速度は4.6g/l hrであつた。またかくして得られたラテックスは塩析時に粒子相互の融着を生じ易いため常温での凝析操作は採用できず、5℃付近まで冷却して操作する必要があつた。

#### 比較例 2

比較例1の重合操作を、乳化剤としてパーフルオロオクタン酸アンモニウム5.8gを共存せしめた状態で繰返した。この場合5時間の反応により203gの共重合体が生成し、平均重合速度は35.0g/l hrに向上したが、ここで得られたラテックスは比較例1の場合と同様塩析時に粒子相互の融着を生じ、易いものであり、常温での凝集操作によつて生ずる団塊物は洗浄が困難であり、数回の洗浄後乾燥して加硫した場合にも発泡および着色の現象が観察された。

#### 実施例 2

フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン-パーフルオロ-5-オキサー-6-ヘプテン酸カリウム四元共重合体の合成

内容積2ℓのステンレス製オートクレーブに脱酸素水1160g、過硫酸アンモニウム2.9g、重亜硫酸ナトリウム0.75g、リン酸水素二カリウム11.6g、リン酸二水素カリウム11.6gおよびパーフルオロ-4-オキサー-5-ヘキセン酸カリウム15.8g(0.046モル)を仕込んだ後オートクレーブ内の脱気、窒素置換を数回繰返してから冷却し、フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン/四フッ化エチレン混合ガス(モル比43.6/46.7/9.7)をオートクレーブ温度2℃で圧力が16kg/cm<sup>2</sup>に達するまで圧入した。70℃まで昇温したときの到達圧力は27kg/cm<sup>2</sup>であり、以下同温度で攪拌を続けながら圧力が26.5kg/cm<sup>2</sup>まで低下したときに

9

フッ化ビニリデン/六フッ化プロピレン/四フッ化エチレンの混合ガス（モル比71/12/17）を補給し圧力を27kg/cm<sup>2</sup>に戻す操作を2時間に亘って繰返すことにより、平均重合速度91.8g/l<sup>1</sup>hrに相当する量の四元共重合体をラテックスの形態に回収した。電顕観察により該ラテックスは平均粒径約0.02μの球形粒子が分散したものであることがわかった。

上で得られたラテックスを10%塩化カリウム水溶液を用いて塩析することにより、洗浄性に優れ

10

た粒状凝集物を得た。

かくして得られた四元共重合体は、参考例2と同様の熱処理により側鎖の $-O-(CF_2)_3-COOK$ 基の部分を主に $-O-CF=CF_2-CF_3$ の形に転換可能であり、かかる熱処理を共重合体は、過酸化物とイソシアヌール酸トリアリルの組合せからなる加硫系を使用し、受酸剤として酸化マグネシウムを10phr程度共存せしめて加硫することにより、高温加硫が可能であり、かつ物性に優れた加硫酸を与えた。